Über die Natur der Mineralfarben

Von

C. Doelter

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1915)

Einige weitere Beobachtungen über Radiumverfärbung, welche ich dank der Freundlichkeit des Herrn Prof. Dr. Stephan Meyer im Radiuminstitut der kaiserl. Akademie ausführen konnte, veranlaßten mich, bezüglich der Natur der Mineralpigmente eine neue Einteilung zu treffen und die Theorien bezüglich der Mineralpigmente neuerdings zu prüfen.

Die älteren Ansichten gingen meistens dahin aus, in den Mineralien organische Färbemittel anzunehmen, einerseits weil diese Färbungen bei Erhitzung verschwinden, andrerseits weil man in manchen Fällen, wie im Rauchquarz, im Flußspat und anderen Mineralien wirklich Kohlenwasserstoffe aufgefunden hatte. Durch die Beobachtung, daß die durch Hitze entfärbten Mineralien durch Radiumbestrahlung wieder ihre frühere Farbe erhalten können, dann durch die von mir untersuchte Einwirkung der durch Radiumstrahlen veränderten Mineralfarben, ist diese Hypothese hinfällig geworden.

Eine zweite Hypothese, welche auch die durch Radiumstrahlen erzeugten Färbungen erklären wollte, war die der Beimengung gewisser Substanzen, als welche man besonders Manganoxyde und Chromoxyde vermutete.

Wenn nun auch in manchen Fällen diese Oxyde die Färbungen, was immerhin wahrscheinlich ist, hervorbringen, so ist doch eine Verallgemeinerung nicht am Platz und man kann behaupten, daß viele Färbungen nicht durch solche

Beimengungen, welche meistens ihrer chemischen Zusammensetzung nach der betreffenden Mineralfärbung fremd sind, hervorgebracht sind.

Überhaupt ist eine früher sehr beliebte Verallgemeinerung, nur wenige bestimmte Färbemittel anzunehmen, schädlich. So glaubt K. Redlich,[1] daß die Talke stets durch Chromoxyd gefärbt seien, obwohl dieser Stoff, der der Färbung des Talkes ja ganz fremd ist, wohl nur dann als Pigment vorkommen kann, wo durch das Vorkommen die Vergesellschaftung des Talkes mit Chrommineralien, also namentlich mit chromhaltigem Serpentin nachgewiesen ist. Ebenso wie durch Chromoxyd kann die grüne Farbe auch durch Nickeloxydul, Eisenoxydul, bisweilen vielleicht auch durch Kupferoxydulcarbonat zustande kommen; jedenfalls darf man nicht, wie früher oft geschah, aus dem Farbenton die Natur des Pigmentes erschließen, dazu sind in jedem einzelnen Falle Untersuchungen nötig.

Luminiscenz und Färbemittel. Es ist, namentlich was die Luminiscenz mit ultravioletten Strahlen betrifft, hingewiesen worden, daß diese Erscheinung durch Beimengungen sehr kleiner Mengen hervorgerufen ist, da ganz reine Stoffe keine Luminiscenz zeigen. Dies scheint für viele Fälle gültig zu sein, darf aber wohl auch nicht ganz verallgemeinert werden. Auch für Kathodenstrahlen haben die Untersuchungen von A. Pochettino[2] für manche Mineralien, z. B. für Kalkspat, gezeigt, daß die Krystalle verschiedener Fundorte sich verschieden verhalten, was darauf hinweisen würde, daß es Beimengungen sind, welche die Luminiscenz erzeugen.

Immerhin dürften auch reine Stoffe Luminiscenz mit ultravioletten, Kathoden- und Radiumstrahlen zeigen.

Jedenfalls darf man nicht aus der beobachteten Luminiscenz schließen, daß bei gefärbten Mineralien derselbe Stoff, welcher die Luminiscenz erregt, auch den Farbstoff hervorbringt. Es zeigen ja auch viele Mineralien Luminiscenz, welche farblos sind und die auch durch Radiumstrahlen nicht gefärbt werden, wie Kalkspat, Wollastonit, Apophyllit u. a.

[1] Zeitschr. für prakt. Geol., *19*, 126 (1911).

[2] Zeitschr. für Krystall., *51*, 113 (1913).

Farbe und Paragenesis. Manche sonst farblose Mineralien erscheinen gefärbt, und es ist wohl wahrscheinlich und nicht zu gewagt, die Färbung mit dem Einwandern (sei es bei Bildung des Krystalls, sei es später) des Farbstoffes aus den benachbarten Mineralien in Verbindung zu bringen. Auf der Lagerstätte eines Elementes werden die anderen Mineralien, welche dieses Element nicht ihrer Konstitution nach enthalten, in kleinen Mengen das betreffende Element enthalten können.

Dafür ließen sich (wie vorhin für Talk bemerkt) zahlreiche Beispiele anführen und möchte ich hier nur das Titan hervorheben, welches wahrscheinlich als Färbemittel mancher violetter Diamanten und zum Teil auch einiger dunkler Saphire dort vorkommt, wo Titanmineralien als Begleiter dieser Mineralien erscheinen.

Auch das Vorkommen von Radiumfärbungen wird in vielen Fällen durch das Zusammenvorkommen mit radioaktiven Mineralien verursacht. Die pleochrotischen Höfe, welche namentlich durch J. Joly,[1] O. Mügge[2] u. a. erklärt wurden, verdanken ihre Entstehung Einschlüssen radioaktiver Mineralien. Daher wird man bei der Erklärung der Farben stets auf das Zusammenvorkommen mit den begleitenden Mineralien Bedacht nehmen müssen.

Neue Versuche mit Radiumstrahlen.

Eine sehr wichtige Frage ist die, ob die Färbungen, welche durch diese Strahlen verursacht sind, von begleitenden Mineralien, von radioaktiven Quellen, von der Radioaktivität der Gesteine herrühren oder ob sie auch von der eigenen Radioaktivität herrühren können. Ferner ist zu betrachten, welche der Strahlen, die Radium aussendet, bei der Färbung die wichtigsten sind und ob dann auch solche künstliche Verbindungen durch Strahlung gefärbt werden, die jenen der Natur entsprechen, aber keine nachweisbaren Beimengungen

[1] Radioactivity and Geology (London 1909).

[2] O. Mügge, N. Jahrb. für Min. etc., (1907), 113.

enthalten. Es ist dies namentlich im Hinblick auf die Anschauung, daß die Farben durch Beimengungen verursacht sind, wichtig.

Daher ist auch die Bestrahlung künstlicher Edelsteine und anderer künstlicher Mineralien wichtig.

Von ganz reinen Stoffen, soweit überhaupt von Reinheit gesprochen werden kann, wurden insbesondere Tonerde, Zirkonerde, Chlornatrium untersucht, ferner auch noch eine Anzahl von künstlich hergestellten Verbindungen.

Bei Pulvern ist zu berücksichtigen, daß sie nicht die Farbe zeigen können wie die Krystalle oder Bruchstücke, da eine leichte Färbung bei Pulvern viel schwerer zu beobachten ist als bei Bruchstücken. Deutliche Färbung nach der Bestrahlung mit Radiumchlorid zeigten Chlornatrium und Zirkonoxyd, während Tonerde keine zeigte.

Zirkon.

Bei Zirkon ist von Wichtigkeit das Verhalten weißer (farbloser) Krystalle. Ganz braunroter Zirkon oder Hyazinth von tiefer Farbe nimmt durch Bestrahlung keine andere Farbe mehr an. Er hat bereits die Sättigungsfarbe.

Ich habe nun eine größere Anzahl von Zirkonen, welche zum Teil durchsichtig, wasserhell, zum Teil einen leichten grüngelben Stich hatten, mit Radiumchlorid bestrahlt und alle diese Zirkone zeigten nach kurzer Zeit die tiefe Hyazinthfarbe, wie sie gleichzeitig mit diesen bestrahlte Hyazinthe von tiefbraunroter Farbe hatten, welche sich nicht weiter verändert hatten. Frühere Versuche mit einem weißen Zirkon von Pfitsch hatten eine viel weniger intensive Farbe gezeigt. R. Brauns hatte bei einem Bestrahlungsversuch, bei welchem nur 1 *mg* Radiumbromid angewandt worden war, ein negatives Resultat erhalten.

Aus den neueren Versuchen von mir geht hervor, daß sich weiße (farblose) Zirkone oder auch solche, welche durch scharfes Glühen farblos geworden waren, ganz gleich bei der Bestrahlung verhalten; sie erhalten durch Radiumbestrahlung die Farbe, welche die tief gefärbten Hyazinthe zeigen. Daraus

geht hervor, daß in den farblosen Zirkonen (von den grüngelben und grünen sehen wir hierbei ab) schon der Farbstoff enthalten ist, welcher bei den gefärbten sichtbar ist. Es kann sich daher nur um ein Färbemittel handeln, welches je nach der Teilchengröße oder dem Molekularzustand verschiedene Farbentöne zeigt. Wenn auch Eisen in Hyazinthen nachgewiesen ist, so dürfte dies nicht beweisen, daß es sich um dieses Färbemittel handelt, wenn dies auch nicht mit Gewißheit ausgeschlossen werden kann. Die chemische Natur des Färbemittels läßt sich gegenwärtig nicht feststellen.

Meine Versuche stimmen nur teilweise mit jenen überein, welche R. Strutt vor kurzem veröffentlicht hat (siehe unten).

Vor allem verhalten sich die verschiedenen Hyazinthe, auch solche von gleichem Fundorte, darin verschieden, daß sie beim Erhitzen nicht durchwegs farblos werden, sondern es wird nur ein Teil farblos, während andere heller werden, es gibt aber auch solche, welche hoch erhitzt werden können, ohne ein merkliches Verblassen zu zeigen. Man muß annehmen, daß in den letzteren vielleicht noch ein zweites stabiles Färbemittel vorhanden ist, neben jenem, welches bei der Erhitzung verschwindet. R. Strutt nahm dagegen an, daß jeder Zirkon bei 300° farblos wird, was nur zum Teil zutrifft. R. Strutt machte mit Hyazinthen von Espailly seine Versuche. Merkwürdig war bei meinen Versuchen das Verhalten eines Hyazinths von Ceylon. Dieser wurde beim Glühen in Luft sogar rotbraun. Im Wasserstoffstrom wurde er orange und heller, im Sauerstoffstrom wurde er mehr rot. Die Erhitzungstemperatur betrug 550 bis 600°.

Ultraviolette Strahlen, mit einer Quecksilberlampe erzeugt, stellten stets die ursprüngliche Farbe, welche das Mineral vor dem Glühen besaß, wieder her. Daraus geht hervor, daß sich verschiedene Hyazinthe sehr verschieden verhalten.

Die vulkanischen Hyazinthe, zu welchen der von Espailly gehört, scheinen eine Mittelstellung in dieser Hinsicht zwischen dem ceylonschen, welcher granitischen Gesteinen entstammt, und den künstlichen farblosen, durch Radiumbestrahlung gefärbten einzunehmen.

Um die Hypothese R. Strutt's, nach welcher die Hyazinthfarbe durch die eigene Radioaktivität des Minerals, durch Strahlen erzeugt ist, zu prüfen, hat Prof. St. Meyer auf mein Ersuchen einen farblosen Zirkon mit Polonium bestrahlt, wobei keine rötliche Färbung entstand, sondern ein ganz leiser rötlicher Stich.

Dabei ist noch zu erwähnen, daß chemisch reine, thoriumfreie Zirkonerde kaum eine Färbung zeigte. Diese war auch nach Untersuchung Dr. H. Sirk's nicht radioaktiv.

Weitere Versuche betrafen: Cordierit, blauen Spinell, rosa Spinell, Chrysoberyll, Phenakit, Euklas (letztere waren fast farblos). Cordierit wird mehr blaß, dabei grau.

Spinell.

Ich habe einige Versuche mit rotem und blauem Spinell ausgeführt. Der erstere wird durch Radiumbestrahlung nicht verändert. Auch der blaue oder blaßblaue zeigte nur eine geringe Veränderung von 18 *p* zu 17 *p* der Radde'schen Farbenskala.

Auch die Erhitzungsversuche ergaben keine merkliche Veränderung. Es scheint demnach ein stabiles Färbemittel, welches vielleicht isomorph beigemengt ist, vorzuliegen.

Phenakit.

Neue Versuche mit diesem Mineral ergaben bei farblosem Phenakit, welcher nur einen kaum merklichen Stich ins Gelbliche zeigte, nach der Bestrahlung mit Radiumchlorid eine sehr schöne Orangefärbung. Diese wird durch darauffolgende Bestrahlung mit der Quecksilberbogenlampe wieder aufgehoben.

Euklas.

Bekanntlich ist dieses Mineral schön blau gefärbt. Diese Farbe wird durch Erhitzung nicht zerstört. Radiumbestrahlung hat wenig Einfluß; von violett 21^s wurde es 19^t, also mehr bläulich.

Chrysoberyll.

Auch bei diesem Mineral hat die Bestrahlung mit Radiumchlorid keinen Einfluß.

Apatit.

Apatit von Auburn, welcher eine violette Färbung zeigte, wird durch Erhitzen farblos; der Radiumbestrahlung ausgesetzt, nimmt er die frühere Farbe, jedoch mit stärkerer Intensität, an. Aus diesem Versuch erhellt, daß auch dieser Apatit in der Natur durch Radiumstrahlen gefärbt ist.

Ähnlich wie der Apatit von diesem Fundort, verhielt sich den Radiumstrahlen gegenüber ein farbloser Apatit von der Knappenwand; er nahm eine grauviolette Farbe an.

Die Entstehung der Mineralpigmente in der Natur.

Die Farben der allochromatischen Mineralien lassen sich in primäre und sekundäre einteilen.

Erstere sind solchen Farbstoffen zu danken, welche bereits bei der Entstehung der betreffenden Mineralien vorhanden waren. Dazu gehören die Farbstoffe, welche als isomorphe Vertreter eines Bestandteiles vorkommen. So kann Tonerde durch Eisenoxyd oder Chromoxyd ersetzt werden, Magnesia durch Eisenoxydul, Manganoxydul oder Nickeloxydul. Kalium kann in Silicaten ebenso wie Natrium durch Lithium ersetzt werden. Diese Bestandteile waren bereits bei der Entstehung des betreffenden Minerals in der Lösung oder der Schmelze vorhanden. Dies trifft bei vielen Mineralien zu, so bei Granat, Epidot, Augit, Hornblende, Turmalin, Axinit, bei manchen Carbonaten, die an und für sich farblos sind, jedoch durch Metalloxyde, welche die konstituierenden Oxyde vertreten, gefärbt erscheinen. Künstlich hat man ja bei vielen Sulfaten, insbesondere bei Alaun, durch kleine Zusätze isomorpher Verbindungen solche Färbungen erhalten, wie am besten das Beispiel des Kalialauns zeigt, bei welchem durch Zusätze von Chromalaun in der Lösung die verschiedensten Farbentöne bis zum Dunkelviolett erhalten werden können.

Diese isomorph beigemengten Farbstoffe zeichnen sich durch große Stabilität aus und die Farbe ändert sich meistens erst mit der chemischen Veränderung des betreffenden Minerals.

Auch nichtisomorphe Verbindungen können, wenn sie in kleiner Menge in fester Lösung enthalten sind, als Farbstoffe auftreten, da ja der Begriff der festen Lösung ein weiterer ist als der der isomorphen Bestandteile.

Primäre Färbungen können auch durch Pigmente entstehen, die nicht in fester Lösung sich befinden, sondern als Absorptionen angesehen werden können. Als solche betrachten wir z. B. Krystalle, welche durch organische Farbstoffe, die der Lösung zugesetzt wurden, gefällt sind. Versuche in dieser Richtung wurden von O. Lehmann und in neuerer Zeit von P. Gaubert ausgeführt. Letzterer zeigte, daß sehr kleine Mengen von Methylviolett genügten, um Bleinitrat zu färben. In der Natur sind solche Fälle, in welchen organische Pigmente die Färbung hervorbringen, wie es scheint, selten, denn die frühere Ansicht, daß organische Pigmente in Flußspat, Quarz, Zirkon, Korund vorhanden sind, hat sich, wie früher ausgeführt wurde, als eine irrige erwiesen. Manchmal mag indessen auch eine derartige Färbung vorkommen, so kann Steinsalz durch Naphta gelbbraun gefärbt erscheinen.

Sekundäre Färbungen.

Vielleicht häufiger als die primären Färbungen sind wohl die sekundären, unter welchen ich die verstehe, welche nach der Bildung des betreffenden Krystalls entstanden sind.

Davon abgesehen, können als sekundäre jene in Betracht kommen, welche durch Veränderung des betreffenden Minerals selbst zustande kommen, also durch Verwitterung. Von diesen rein chemischen Veränderungen, die sich ja nicht auf das Pigment, sondern auf die ganze Mineralverbindung beziehen, wollen wir absehen und nur die betrachten, welche als Veränderungen des Pigmentes zu bezeichnen sind.

Die Veränderungen des Pigmentes können chemische sein oder molekulare. Chemische Veränderungen können durch Oxydationen oder Reduktionen entstehen, namentlich,

wo es sich um ein Metall handelt, welches mehrere Oxyde bilden kann. Solche Veränderungen können auch bei festen Lösungen entstehen.

Von größerer Wichtigkeit sind die Veränderungen, bei welchen es sich um Umwandlung einer krystallinen Phase in eine kolloide (oder auch umgekehrt) handelt oder wo nur die Teilchengröße, der Dispersitätsgrad der kolloiden Lösung sich verändert.

Veränderungen können in der Natur auch durch Temperaturveränderung, also durch Erhitzung vor sich gehen, und daß dies möglich ist, wurde bereits früher erwähnt (vgl. auch unten).

Die wichtigsten Veränderungen sind neben den oben erwähnten die durch Radiumstrahlen. Diese können ihren Ursprung verdanken: radioaktiver Luft, radioaktiven Quellen, dann der Nachbarschaft der in der Natur weit verbreiteten radioaktiven Mineralien, endlich der Einwirkung von Einschlüssen solcher Mineralien.

Durch zahlreiche Untersuchungen hat es sich herausgestellt, daß viele Gesteine radioaktiv sind und zahlreiche Mineralquellen diese Eigenschaft besitzen, so daß wir, was die Quellen der Radiumstrahlung anlangt, nicht verlegen sind. Daß diese Radiumstrahlen Färbungen hervorbringen können, ist andrerseits wieder durch den Versuch erwiesen. Viele Mineralien, welche in reinem Zustande farblos sind, kommen in der Natur als farblose nur selten vor und sind meistens gefärbt. Andrerseits wissen wir, daß die durch Strahlungen erzeugten Färbungen unter dem Einfluß des Lichtes, speziell der ultravioletten Strahlen wieder verschwinden können. Es ist daher auch in der Natur möglich, daß ein gefärbtes Mineral auf diese Weise wieder farblos wird.

Wenn wir die Farben und ihre Entstehung in der Natur erklären wollen, treten uns folgende Gesichtspunkte entgegen. Sind diese Farben durch die benachbarten radioaktiven Stoffe erzeugt oder in den Mineralien selbst entstandene? Worin besteht die Veränderung durch Strahlung und wie werden die Farben erzeugt? Handelt es sich um chemische

Wirkungen, um Oxydationen, Reduktionen von Verbindungen oder um molekulare Umlagerung des Pigmentes?

Diese drei Fragen wollen wir hier behandeln. Was die erste anbelangt, so kommt dabei in Betracht, welche von den durch Radium ausgesandten Strahlen die Verfärbung bewirken.

Hypothese von R. Strutt.[1] R. Strutt hat neuerdings Versuche mit Zirkon ausgeführt, von welchen er zwei verschiedene Varietäten unterscheidet; nämlich die undurchsichtige braune und die durchsichtige rotbraune (Hyazinth). Erstere kommt seiner Ansicht nach in plutonischen Gesteinen vor, letztere in Basalten und Laven. Die bei letzteren beobachteten stumpfen Kanten schreibt er einer Korrosion durch die schmelzende Lava zu. Dies dürfte manchmal zutreffen, so für die Hyazinthe von Espailly.

Was die Hyazinthe von Ceylon anbelangt, welche als Edelsteine benutzt werden, so möchte ich bemerken, daß wir über ihr Muttergestein nichts wissen, da diese in Seifen und Flußgeröllen vorkommen. Die abgeschliffenen Kanten rühren hier wohl von der Bearbeitung durch fließendes Wasser her. R. Strutt stellt nun die Frage auf, warum die Hyazinthe, welche bei 300° ihre Farbe verlieren, nicht durch die Schmelztemperatur der Gesteine entfärbt sind, beziehungsweise, wie sie die bei 300° verlorene Farbe wieder erhielten.

Er beantwortet diese Frage dahin, daß diese Farbe durch die Einwirkung der Radioaktivität des Zirkons wieder erhalten hat.

Nach dieser Anschauung wäre die Farbe der Zirkone und wohl anderer, ähnlich sich verhaltender Mineralien durch die eigene Aktivität hervorgebracht.

Nach meinen Untersuchungen ist Zirkon in reinem Zustande nicht radioaktiv, sondern seine Aktivität wird (mit Ausnahme des grünen Zirkons) durch Einschlüsse hervorgebracht. Daß Mineralien durch Einschlüsse radioaktiver Stoffe gefärbt sein können, hatte ich bereits im Jahre 1911 bemerkt.[2]

---

[1] R. Strutt, Proc. Roy. Soc., *89*, A, 405 (1914).

[2] Mineralogisches Taschenbuch, Wien 1911, 125.

Radioaktivität und Farbe. Wenn die Hypothese R. Strutt's richtig ist, so müssen besonders die radioaktiven Minerale eine intensive Farbe zeigen. Dies ist zum Teil der Fall. Einzelne Fälle wurden bereits aufgezählt. Untersucht man jedoch näher, so findet man, daß es sich in vielen Fällen um eine Eigenfarbe handelt. Läge eine durch Strahlung erzeugte vor, so müßte bei Erhitzung die Farbe schwinden, was jedoch in den untersuchten Fällen nicht zutrifft. So hat der am stärksten unter den Zirkonvarietäten radioaktive grüne keine Radiumfarbe. Der Rutil, welcher als Einschluß pleochroitische Höfe verursacht, hat eine Eigenfärbung, welche beim Glühen nicht verschwindet. Ebenso hat Monazit keine Radiumfärbung. Quarz ist nach R. Strutt allerdings schwach radioaktiv, aber es scheint, daß es sich um solche Quarze handelt, welche unrein sind. Reiner Quarz ist nicht radioaktiv.

Was die reine Zirkonerde anbelangt, so ist dieselbe nach Bestimmung des Herrn Dr. H. Sirk nicht radioaktiv.

Korund zeigt keine Radioaktivität. So ließen sich noch weitere Beispiele anführen, aus denen hervorgeht, daß viele radioaktive Mineralien nicht die Färbung zeigen, welche durch den Einfluß von Strahlungen erzeugt wird, wie auch andrerseits gerade solche Färbungen zeigende Mineralien keine Radioaktivität aufweisen. Die Ansicht Strutt's müßte also, falls sie überhaupt richtig ist, in ihrer Anwendung auf ganz vereinzelte Fälle beschränkt werden.

Demnach entstehen die hier in Betracht kommenden Färbungen meistens nicht durch die eigene Radioaktivität, sondern durch die benachbarter Mineralien oder durch die radioaktiven Gesteine, in welchen sie vorkommen, oder endlich durch radioaktive Quellen.

Zur Entscheidung können radioaktive Mineralien herangezogen werden, welche derartige verschiedene Farbentöne zeigen. Leider sind gerade die am stärksten radioaktiven Mineralien undurchsichtig und überdies idiochromatisch. Es eignen sich daher solche nicht.

Versuche mit Monazit. Geeignet zur Lösung der Frage ist der Monazit, welcher helle und dunkle gelbe und braune Farben zeigt. Ganz reiner Monazit dürfte vielleicht farblos

sein. Verschiedene Monazite sind verschieden radioaktiv.[1] Nach J. Schetelig[1] ist der nur schwach radioaktive Monazit von Mölland gelb.

Entfärbungsversuche mit Monazit durch Erhitzen ergaben keine Veränderung, weder mit Sauerstoff noch mit Wasserstoff. Die Höchsttemperatur betrug 550°.[2]

Hellgelber Monazit wurde mit Radiumchlorid bestrahlt. Es ergab sich keine Veränderung.

Im allgemeinen läßt sich die Möglichkeit, daß manche radioaktive Mineralien durch ihre eigene Radioaktivität, besonders durch α-Strahlen sich färben, nicht von der Hand weisen.

Es ist jedoch die zweite Hypothese, daß es die β- und γ-Strahlen sind, welche durch benachbarte radioaktive Mineralien oder Gesteine ausgesandt werden, die die Färbung bewirken, wohl die wahrscheinlichere. Falls Färbungen durch die α-Strahlen vorkommen, dürfte dies immerhin der seltenere Fall sein. Durch Versuche mit Röntgenstrahlen,[3] dann durch andere von mir und H. Sirk durchgeführte Versuche ist nachgewiesen, daß sowohl durch β-Strahlen, als auch durch γ-Strahlen die Färbungen möglich sind.[4]

Veränderungen der Pigmente durch Bestrahlung. Farblose Mineralien können durch Röntgen-, Kathoden- und Radiumstrahlen gefärbt werden. Auch ultraviolette Strahlen sollen bei Gläsern Färbungen hervorbringen können.

Alle die genannten Strahlungen können auch Verfärbungen hervorrufen. Es handelt sich nun um die Frage, ob hier chemische oder andere Veränderungen vorliegen. Die chemische Wirkung, falls eine solche auftritt, dürfte darin bestehen, daß Verbindungen ionisiert werden. Es dürfte dabei zur Elektrolyse kommen. Früher nahm man wohl an, daß es sich um Oxydationen oder Reduktionen handelt, was derzeit wenig wahrscheinlich sein dürfte. Weiter handelt es sich

[1] J. Schetelig, Jahrbuch, 1913, II.

[2] C. Doelter, Mineral. Chem., III, 558.

[3] C. Doelter, Diese Sitzungsberichte. *117*, 819 (1908).

[4] C. Doelter und H. Sirk, Diese Sitzungsberichte, *119*, 1091 (1910).

darum, ob fremde, der Substanz des Minerals chemisch fernstehende Substanzen die Färbung bewirken.

Diese letztere Frage ist schwer zu entscheiden, da beide Fälle möglich sind. Es kann sowohl die Substanz des Minerals oder auch eine kleine Beimengung elektrolysiert sein. Bei Quarz ist durch Untersuchungen von E. Warburg und F. Tegetmeyer nachgewiesen, daß im Quarz parallel der Achse feinverteiltes Natriumsilicat (wahrscheinlich auch Lithiumsilicat) vorhanden ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß dieses die Färbungen verursacht, indem diese Salze elektrolysiert werden. Die verschiedenen Färbungen der Quarzvarietäten können wohl einem und demselben Pigment zugeschrieben werden.

Mit großer Wahrscheinlichkeit läßt sich behaupten, daß das Pigment, welches entsteht, ein kolloides ist und daß die verschiedenen Färbungen, wie allgemein bei kolloiden, dem verschiedenen Dispersitätsgrad, der Teilchengröße zuzuschreiben sind. Wir hätten eine Analogie mit den Goldlösungen, die R. Zsigmondy studiert hat.[1]

Ähnliches dürfte bei den verschiedenen Saphirvarietäten zutreffen; auch hier dürfte es sich vielleicht um eine Beimengung handeln, was dadurch unterstützt wird, daß reine Tonerde durch Radiumstrahlen nicht gefärbt wird. Weißer künstlicher Saphir wird weniger verändert wie natürlicher.

Bei Flußspat und Steinsalz, welche auch im reinsten Zustand durch Radiumstrahlen gefärbt werden, dürfte Elektrolyse und Bildung von kolloiden Metallen vorliegen. Bei Steinsalz färben Kathodenstrahlen blau, Radiumstrahlen gelb. Vielleicht handelt es sich auch hier nur um verschiedene Teilchengrößen. Bei Flußspat dürfte derselbe Fall vorliegen. Hier braucht man daher keine Beimengung anzunehmen. Andere Fälle lassen keine Entscheidung zu. Was den Zirkon anbelangt, so verweise ich auf das früher Gesagte.

Es lassen sich die durch Strahlungen hervorgebrachten Wirkungen mit der Bildung kolloider Metalle durch elektrische Zerstäubung vergleichen. Solche sind durch Arbeiten von

[1] R. Zsigmondy, Zur Kenntnis der Kolloide. Jena 1905, Absch. VIII.

G. Bredig und F. Haber, Ehrenhaft, J. Billitzer, E. Müller und R. Nowakowski und andere nachgewiesen.[1]

Demgemäß haben wir heute nicht mehr bei den so verschiedenen Farben eines und desselben Minerals verschiedene Beimengungen, wie man früher annahm, uns vorzustellen, sondern eher ein und dasselbe Färbemittel in verschiedener Teilchengröße.

Veränderungen der Farbe durch Temperaturerhöhung.

Wir wissen, daß eine Anzahl von Mineralien durch Temperaturerhöhung die Farbe verliert und heller, oft sogar farblos werden. Zuerst schrieb man dieses Verhalten der Anwesenheit von organischen Pigmenten zu; diese Ansicht ist jedoch unhaltbar geworden, seitdem wir erfahren haben, daß derartig entfärbte Mineralien durch neuerliche Bestrahlung ihre ursprüngliche Farbe nicht nur wieder erhalten können, sondern sogar, wie das Beispiel des Amethystes, Flußspates, Hyazinthes und anderer Mineralien lehrt, ihre Farbe verstärken können.

Man kann daher allgemein behaupten, daß Mineralien, welche ein derartiges Verhalten zeigen, ihre Färbung der Einwirkung von Strahlungen verdanken. Dabei läßt sich noch ein Unterschied zwischen den künstlich durch Radiumbestrahlung gefärbten Mineralien und den in der Natur dieselbe Farbe zeigenden erkennen. Der Unterschied besteht in der Labilität der künstlich auf die genannte Art gefärbten. Diese Farbe schwindet bei niedrigerer Temperatur als die natürliche Färbung, oft schon bei 80°.

Ferner schwindet sie schon bei Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen oder schon im Sonnenlicht, und zwar meistens sehr rasch. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens, namentlich die Labilität der Farbe im Sonnenlicht, welche sehr auffällig ist, kann gegenwärtig nicht angegeben werden. Es läßt sich nur behaupten, daß die offenbar sehr langsam acquirierte Färbung, welche wahrscheinlich durch minimale Mengen von Radiumstrahlung zustande gekommen

[1] Siehe die Literatur bei Arthur Müller. Allg. Chem. der Kolloide (1907), 10.

ist, viel stabiler gegenüber den genannten Einflüssen ist, als die mit großen Mengen erzielte rasch eintretende Färbung.

Rasch erworbene Färbungen werden wieder rasch zerstört, während langsam erworbene langsamer schwinden.

Weitere Erhitzungsversuche.

Zur Klarstellung habe ich noch einige Erhitzungsversuche unternommen.

Versuche mit Sauerstoff. Saphir, gelb, wird im Sauerstoffstrom bei 300 bis 350° farblos. Chrysoberyll, gelb, wird bei dieser Temperatur hell rötlich. Blauer Spinell bleibt bis 500° unverändert.

Dasselbe ist bei rosa Spinell der Fall. Grüner Zirkon wird bei 500° mehr gelb.

Versuche mit Wasserstoff. Gelber Saphir wird bei zirka 350° farblos. Blauer Spinell verändert sich nicht. Chrysoberyll wird heller. Grüngrauer Zirkon wird mehr gelbgrau.

Versuche mit Wasserstoff an den mit Sauerstoff behandelten Mineralien führten zu keiner Änderung. Nur rosa Spinell wurde zumeist braunrot. Der rötlich gewordene Chrysoberyll wurde bei 550° ganz blaßgrau. Grüner Zirkon wurde wieder mehr gelbgrau.

Bei den durch Radiumstrahlen gefärbten Mineralien ist ein Unterschied beim Erhitzen, ob dies in Sauerstoff oder in Wasserstoff geschieht, im allgemeinen nicht erkennbar.

Die allochromatischen Mineralfarben sind daher entweder durch Strahlungen erzeugte, sekundäre, oder isomorph beigemengte oder allgemein in fester Lösung befindliche, selten durch organische Stoffe bewirkte.

Herrn Prof. St. Meyer bin ich für seine Mitwirkung bei den Bestrahlungsversuchen dankbar, ebenso Herrn Dr. H. Sirk, welcher die Güte hatte, die Radioaktivität der Zirkonerde zu untersuchen.

Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. F. Berwerth, welcher die Freundlichkeit hatte, mir bei der Beschaffung des Materials behilflich zu sein.